

## Artigo

## Produção de Óxido de Cério pelo Método de Precipitação para Aplicação em Células Solares Sensibilizadas por Corante

Dias, B. V.; Tractz, G. T.; Maia, G. A. R.; Rodrigues, P. R. P.\*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (3), 736-747. Data de publicação na Web: 29 de Maio de 2020

<http://rvq.s bq.org.br>

### Cerium Oxide Production by the Precipitation Method for Application in Dye-Sensitized Solar Cells

**Abstract:** Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) are a new generation of photovoltaic device that can convert sunlight into electricity. Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is the most nanocrystalline semiconductor oxide used in DSSCs, which is, sensitized by ruthenium dyes. Currently, it is sought to modify  $\text{TiO}_2$  with particles that are able to increase the efficiency of this cell. The aim of this work is to study the influence of the variables of the cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) synthesis process, in order to apply dye sensitized solar cells.  $\text{CeO}_2$  was obtained by precipitation method. Incomplete factorial design Box-Behnken ( $3^3$ ) was applied for variables: concentration of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ), temperature ( $^\circ\text{C}$ ) and reaction time (h). The particles were characterized by light scattering (DLS), X-ray diffraction (XRD) and, scanning electron microscopy (SEM).  $\text{CeO}_2$  was mixed with titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and the photovoltaic parameters were extracted. The optimized results showed: concentration of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  equal to  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , reaction time of 18 h and a temperature of  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . The lowest particle value was 99.30 nm. The electrochemical measurements showed that the DSSC with the smaller particle diameter  $\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2$  100 nm had a solar energy conversion efficiency, about 30 % higher, than the particles with larger diameter ( $\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2$  1000 nm).

**Keywords:** Solar energy; synthesis; DSSC.

### Resumo

Células solares sensibilizadas por corante (CSSC) são uma nova geração de dispositivos fotovoltaicos capazes de absorverem luz solar e converter em eletricidade. As CSSC utilizam em sua composição óxidos semicondutores nanocristalinos, principalmente o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), sensibilizados por corantes rutenados. Atualmente, busca-se a modificação do  $\text{TiO}_2$  com partículas que sejam capazes de aumentar a eficiência desta célula. O objetivo deste trabalho é estudar a influência das variáveis do processo de síntese de partículas de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), visando a aplicabilidade em células solares sensibilizadas por corante N719. O  $\text{CeO}_2$  foi obtido pelo método por precipitação. Foi aplicado delineamento fatorial incompleto Box-Behnken ( $3^3$ ), para as variáveis: concentração de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ), temperatura do meio reacional ( $^\circ\text{C}$ ) e tempo de reação (h). As partículas foram caracterizadas por medidas de espalhamento de luz (DLS), análise por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV). O  $\text{CeO}_2$  foi aplicado na célula solar juntamente com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e os parâmetros fotovoltaicos foram extraídos. A otimização resultou em uma concentração de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  igual a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , tempo de reação de 18 h e temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , onde o menor valor médio para a partícula foi de 99.30 nm. Os ensaios eletroquímicos evidenciaram que, a CSSC com partículas próximas de 100 nm apresentaram eficiência de conversão de energia solar, cerca de 30 % maior que a célula solar composta por  $\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2$  com partículas de aproximadamente 1000 nm.

**Palavras-chave:** Energia solar; síntese; CSSC.

\* Universidade Estadual do Centro Oeste, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá 3, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

 [prprodrigues@gmail.com](mailto:prprodrigues@gmail.com)  
DOI: [10.21577/1984-6835.20200059](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200059)

# Produção de Óxido de Cério pelo Método de Precipitação para Aplicação em Células Solares Sensibilizadas por Corante

Bianca Vanjura Dias,<sup>a</sup> Gideã Taques Tractz,<sup>a</sup> Guilherme Arielo Rodrigues Maia,<sup>b</sup> Paulo Rogério Pinto Rodrigues<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Estadual do Centro Oeste, Departamento de Química, Laboratório do Grupo de Pesquisa em Eletroquímica, Rua Simeão Varela de Sá, s/nº, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Química, Rodovia Celso Garcia Cid s/nº, CEP 86057-970, Londrina-PR, Brasil.

\*[prprodrigues@gmail.com](mailto:prprodrigues@gmail.com)

*Recebido em 21 de Novembro de 2019. Aceito para publicação em 7 de Maio de 2020.*

## 1. Introdução

## 2. Materiais e Métodos

2.1. Síntese das partículas de CeO<sub>2</sub> por precipitação

2.2. Delineamento experimental

2.3. Caracterização das partículas de CeO<sub>2</sub>

2.4. Aplicação das partículas de CeO<sub>2</sub> em células solares sensibilizadas por corante (CSSC)

2.5. Técnicas de caracterização Eletroquímica

## 3. Resultados e Discussão

3.1. Delineamento experimental

3.2. Difrátograma de raios X

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

3.4. Aplicação das partículas de CeO<sub>2</sub> na célula solar

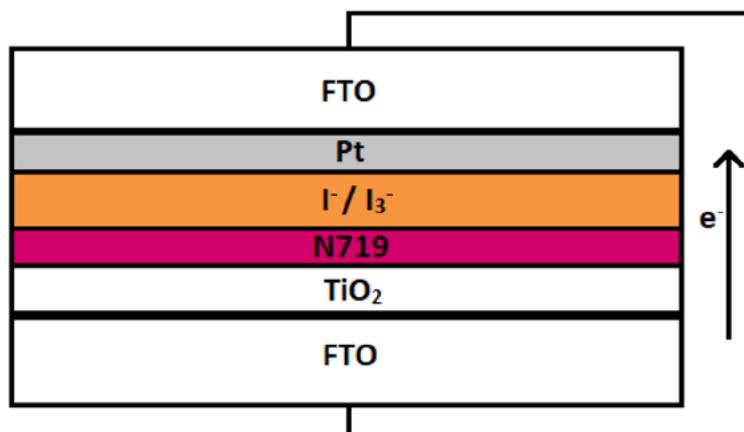
## 4. Conclusões

## 1. Introdução

A energia solar fotovoltaica é considerada uma das fontes de energias renováveis mais promissoras atualmente. Assim, células solares sensibilizadas por corante (CSSC) representam oportunidade de produção de células de baixo custo, alto potencial de aplicação e capacidade de funcionamento em baixa intensidade de luz.<sup>1</sup>

As células solares sensibilizadas por corante (CSSC) são compostas por dois eletrodos vítreos constituídos de uma camada de um óxido

semicondutor transparente, geralmente óxido de estanho dopado com flúor (do inglês: *Fluor Tin Oxide* - FTO). No fotoanodo, é depositado sob o FTO um filme de um óxido mesoporoso, geralmente TiO<sub>2</sub>, cuja superfície é sensibilizada por um corante. No contra eletrodo, é depositado uma camada de um catalisador, como a platina ou o grafite. Os dois eletrodos são colocados em contato por meio de um eletrólito líquido ou polimérico, normalmente iodeto/triiodeto (I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>). Por fim, a célula é selada para melhorar a sua estabilidade e para completar o circuito elétrico. A Figura 1 representa um diagrama esquemático de uma CSSC.



**Figura 1.** Representação esquemática de uma célula solar sensibilizada por corante. **Fonte:** O autor

O  $\text{TiO}_2$  é um dos semicondutores mais empregado em CSSC, o qual proporciona uma eficiência de aproximadamente 11 % de conversão de energia solar em elétrica.<sup>2</sup> Com o intuito de melhorar a eficiência das células, tanto a dopagem ou a adição de outros semicondutores junto ao  $\text{TiO}_2$  como: zinco,<sup>3,4</sup> nióbio,<sup>5,6</sup> zircônio<sup>7,8</sup> e cério<sup>2</sup> estão sendo amplamente estudados.

O óxido de cério vem aparecendo no mercado tecnológico em diversas aplicações como, eletrólito para células à combustível,<sup>9,10</sup> absorvente de raios ultravioleta para proteção solar,<sup>11</sup> sensores de gás,<sup>12,13</sup> células fotovoltaicas,<sup>2,14</sup> entre outros.

Para ser utilizado em CSSC, o óxido de cério precisa apresentar certas propriedades físico-químicas que dependem exclusivamente da estrutura, pureza, fase cristalina e tamanho.<sup>15</sup> Estas propriedades estão relacionadas com os diversos métodos de síntese como: precipitação,<sup>16,17</sup> hidrotermal,<sup>18,19</sup> Pechini,<sup>20,21</sup> entre outros.

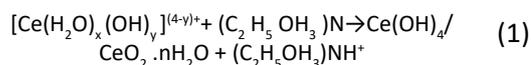
O método por precipitação se destaca por apresentar baixa temperatura de processamento, alta pureza e boa homogeneidade.<sup>22</sup> Para utilização deste método é necessário um controle rígido de parâmetros que afetam fortemente a cinética da precipitação, como: concentração dos reagentes, o pH da solução, viscosidade, temperatura, tempo, controle nas diferenças de solubilidade entre as várias fases precipitantes, para a obtenção de pós com as características adequadas.<sup>23</sup> Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar as variáveis no processo de obtenção do  $\text{CeO}_2$  pelo método de precipitação, visando a aplicação em células solares sensibilizadas por corante.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Síntese das partículas de $\text{CeO}_2$ por precipitação

A precipitação foi realizada utilizando-se trietanolamina (P.A.)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , como agente precipitante de soluções de cério hexahidratado,  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  (P.A.), nas concentrações de 0,05; 0,1 e  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . A mistura foi colocada em uma estufa com temperatura e tempo da reação de acordo com o delineamento experimental aplicado (Tabela 1). O precipitado foi centrifugado na velocidade de 3500 rpm e seco a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na formação de  $\text{CeO}_2$  via processo de precipitação ocorre uma série de reações químicas: oxidação de  $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{4+}$ , hidratação de  $\text{Ce}^{4+}$  seguida pela formação de um complexo  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_y]^{(4-y)+}$  (mudança de cor de incolor para roxo), desprotonação do complexo hidratado para formação do  $\text{CeO}_2$  hidratado (mudança de cor de roxo rosado para amarelo forte) (Equação 1), finalmente desidratação do  $\text{CeO}_2$  hidratado para formar pó de  $\text{CeO}_2$  (cor muda de amarelo cáqui para amarelo esbranquiçado).<sup>17</sup>



### 2.2. Delineamento experimental

O estudo estatístico para o controle do diâmetro médio das partículas de  $\text{CeO}_2$  foi realizado por um delineamento fatorial incompleto Box-Behnken (3<sup>3</sup>). As variáveis independentes originais foram concentração de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $X_1$ ), temperatura

da reação ( $X_2$ ) e tempo de reação ( $X_3$ ). Realizou-se 13 experimentos, com duas repetições do ponto central, totalizando 15 ensaios. Os fatores estudados e os níveis determinados são apresentados na Tabela 1. A resposta do planejamento foi o diâmetro hidrodinâmico das partículas obtido por espalhamento dinâmico de luz (DLS).

### 2.3. Caracterização das partículas de $\text{CeO}_2$

O diâmetro das partículas de  $\text{CeO}_2$  e medidas de polidispersão foram determinados por espalhamento dinâmico de luz (DLS), em um equipamento Malvern Zetasizer Nano S (Malvern Instruments Ltd., Reino Unido), com ângulo de espalhamento de  $173^\circ$  e comprimento de onda de 663 nm. As amostras de  $\text{CeO}_2$  foram dispersas em água ultrapura MiliQ. Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos por um equipamento D2 Phaser da Bruker, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  de 1,54 Å em 30 kV, 10 mA e velocidade de varredura de  $0,5^\circ \text{s}^{-1}$  e detector LynxEye. A verificação da morfologia das amostras em pó foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura VEGA3 da TESCAN com detector SE e filamento de tungstênio a 20 kV e WD de 10 mm. As amostras foram previamente preparadas com a deposição de camada de ouro.

### 2.4. Aplicação das partículas de $\text{CeO}_2$ em células solares sensibilizadas por corante (CSSC)

Os filmes foram preparados misturando-se 0,2 g de  $\text{CeO}_2$  e 2,8 g de  $\text{TiO}_2$  comercial (Sigma Aldrich, tamanho de partícula <25nm, metal traços de 99,7 %). Uma pasta de óxidos foi obtida pela mistura de 0,1 mL de Triton X-100 (VETEC), 0,1 mL de acetilacetona (VETEC) 99,5 %, 1 mL de polietilenoglicol e 4 mL de água deionizada.<sup>24</sup> A deposição das pastas foi realizada sobre vidro condutor FTO (*fluor tin oxide*) pelo método de *Doctor Blending*. Após a deposição o filme foi levado a temperatura de  $450^\circ\text{C}$  por 30 min.

Como sensibilizador da célula solar foi utilizado o corante comercial *cis*- $[\text{RuL}_2(\text{NCS})_2]:2\text{TBA}$  onde

$\text{L}_2 = 2,2'$ -bipiridina-4,4'-dicarboxilato e TBA = Tetrabutylamônio (N719). Os filmes ( $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ ) foram imersos em solução de N719  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  por 12 h. Como contra eletrodo foi utilizada a platina eletrodepositada em FTO, por voltametria cíclica utilizando  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$   $8 \text{ mmol L}^{-1}$  em HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com varredura de 0,5 a -0,5 V e como eletrólito foi utilizada uma solução de iodeto/triiodeto ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ).

### 2.5. Técnicas de caracterização Eletroquímica

O parâmetros fotovoltaicos como densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), potencial de circuito aberto ( $V_{m\acute{a}x}$ ) e fator de preenchimento (FF) foram extraídos de curvas de densidade de corrente-potencial (J-V) realizada em um Potenciostato Zahner modelo Zennium Electrochemical Workstation, acoplado ao XPot e LOT Oriel – Quantum Design GmNH - simulador solar, com lâmpada de xenônio de diâmetro do feixe de 25 mm. A intensidade da radiação foi fixada em  $50 \text{ mW cm}^{-2}$ . A eficiência de conversão ( $\eta$ ) da célula solar foi calculada através da Equação 2. O fator de preenchimento pode assumir valores entre 0 e menor que 1 e é definido pela razão da potência máxima ( $P_{m\acute{a}x}$ ) da célula solar por unidade de área dividida pelo  $V_{\acute{a}x}$  e pelo  $J_{sc}$  de acordo com a Equação 3.<sup>25</sup>

$$\eta = J_{sc} \times V_{m\acute{a}x} \cdot \frac{FF}{100} \text{ mW cm}^{-2} \quad (2)$$

$$FF = \frac{P_{m\acute{a}x}}{J_{sc} V_{m\acute{a}x}} \quad (3)$$

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Delineamento experimental

Na Tabela 2 é apresentado o planejamento experimental com as variáveis independentes codificadas, os níveis de variação em valores originais e as respostas referentes ao diâmetro médio de partículas de  $\text{CeO}_2$ .

**Tabela 1.** Variáveis independentes originais e codificadas

Variáveis	Níveis Codificados		
Independentes originais	-1	0	1
$X_1 = [\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,05	0,10	0,15
$X_2 =$ Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	70	80	90
$X_3 =$ tempo de reação (h)	12	18	24

**Tabela 2.** Nível de variação, variáveis independentes codificadas (x), originais (X) e diâmetro médio de partículas de CeO<sub>2</sub> (nm) (Y)

Experimentos	Variáveis codificadas			Diâmetro médio de partículas de CeO <sub>2</sub> (nm) Y
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	
1	-1	-1	0	1000,96 ± 236
2	1	-1	0	299,86 ± 56
3	-1	1	0	936,63 ± 271
4	1	1	0	588,03 ± 374
5	-1	0	-1	237,93 ± 113
6	1	0	-1	81,40 ± 22
7	-1	0	1	230,73 ± 77
8	1	0	1	212,74 ± 99
9	0	-1	-1	351,73 ± 40
10	0	1	-1	407,26 ± 98
11	0	-1	1	210,83 ± 64
12	0	1	1	397,06 ± 249
13	0	0	0	116,06 ± 42
14	0	0	0	138,16 ± 5,89
15	0	0	0	93,01 ± 20

O modelo quadrático (Equação 4), contendo as variáveis independentes codificadas, está representado pela equação a seguir onde os coeficientes de regressão foram obtidos por  $\beta = (B'B)^{-1} B'Y$ , onde B é a matriz de delineamento contendo os termos lineares, quadráticos e de interação, e Y é o vetor resposta. A análise de variância (ANOVA) é apresentada na Tabela 3.

$$Y = 99,310 - 153,016x_1 + 57,859x_2 - 3,722x_3 + 228,447x_1^2 + 378,612x_2^2 - 137,035x_3^2 + 88,125x_1x_2 + 34,612x_1x_3 + 31,842x_2x_3 \quad (4)$$

O valor do coeficiente total de determinação observado (R<sup>2</sup>) foi de 90,51 % e o F<sub>calculado</sub> para a

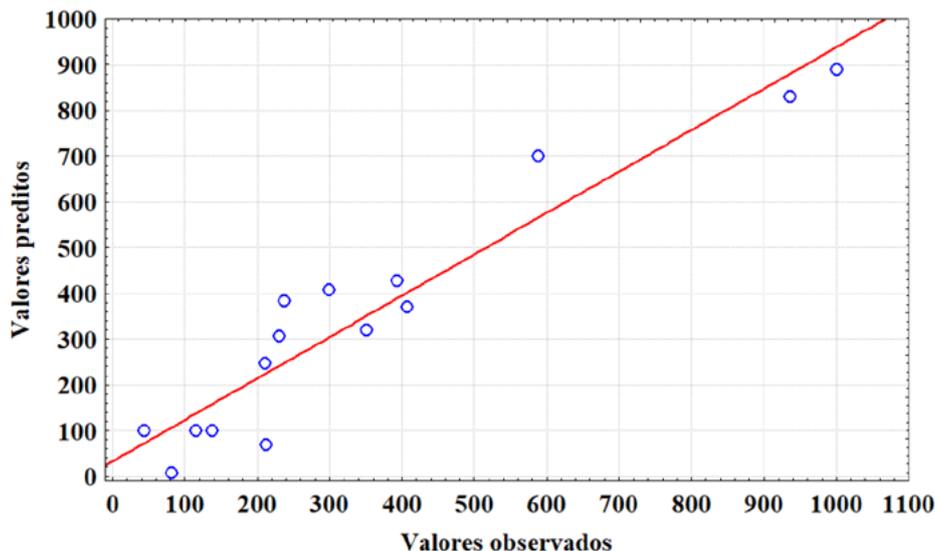
regressão foi superior ao F<sub>tabelado</sub> (Tabela 2) com valor de F<sub>calculado</sub> = 47,59 e F<sub>tabelado</sub> = 19,38, indicando que o modelo proposto foi significativo em nível de 5 % com seus respectivos graus de liberdade. O modelo pode ser considerado adequado, pois para se obter um bom ajuste do modelo aos dados experimentais o valor do R<sup>2</sup> deve ser superior a 80 %, portanto o valor do R<sup>2</sup>, F<sub>calculado</sub> > F<sub>tabelado</sub> da regressão e o desvio não significativo, mostraram que a equação obtida (Equação 4), pode ser utilizada para fins preditivos e dos termos da equação, somente o de interação foi não significativo.<sup>23</sup>

Na Figura 2 estão apresentados os valores observados versus os valores preditos pelo modelo do processo de produção das partículas de CeO<sub>2</sub>.

**Tabela 3.** Análise de variância (ANOVA) para diâmetro médio de partículas de CeO<sub>2</sub> (nm) usando o delineamento fatorial incompleto 3<sup>3</sup>

Fonte de variação	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>
Regressão	9	1045429,91	116158,9	47,59*	19,38
Linear	3	214203,72	71401,24	29,25*	19,16
Quadrática	3	791314,25	263771,4	108,07*	19,16
Interação	3	39911,94	13303,98	5,45 <sup>(ns)</sup>	19,16
Desvio	3	105443,20	35147,73	14,40 <sup>(ns)</sup>	19,16
Puro Erro	2	4881,25	2440,62		
Total	14				

\* Significativo em nível de 5 %; <sup>(ns)</sup> não significativo em nível de 5 %.



**Figura 2.** Valores preditos pelo modelo versus valores observados experimentalmente para a otimização do processo de produção de partículas de CeO<sub>2</sub>

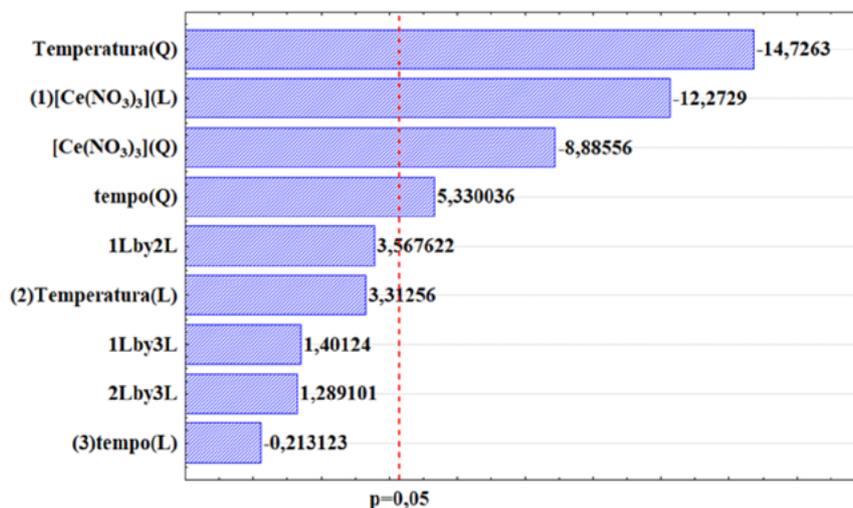
Na Figura 2 observa-se que alguns valores experimentais se mostraram afastados da linearidade prevista pelo modelo ocasionando no valor de determinação afastado da idealidade (100 %), entretanto, o modelo pode ser utilizado levando em consideração o valor de R<sup>2</sup> > 80 %, a análise de variância da regressão e de todos os termos significativos da Equação 2. Na Figura 3 foi apresentado o diagrama de Pareto para a otimização do processo de produção das partículas de CeO<sub>2</sub>.

De acordo com o diagrama de Pareto, verificou-se que para o processo estudado, somente o termo linear concentração foi significativo com efeito de -12,27. O termo linear menos significativo

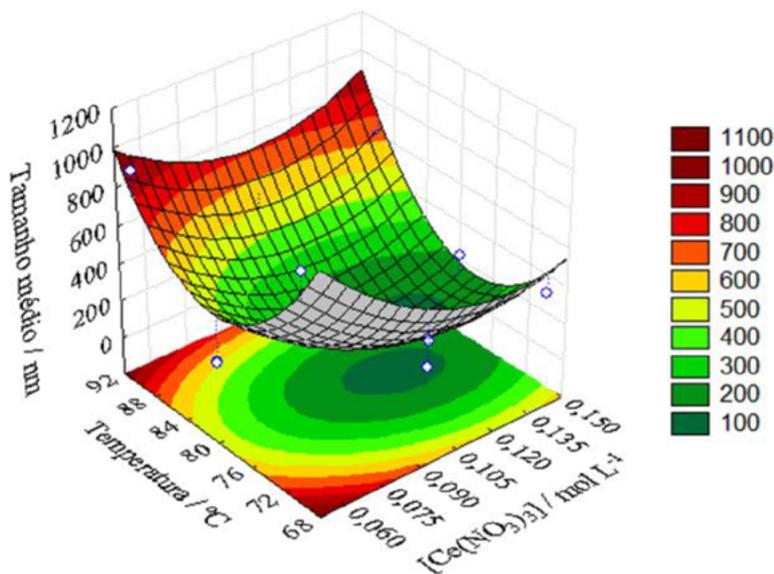
foi o tempo, com valor de -0,21, indicando que a variável independente “tempo” tem pouca influência na variação do tamanho médio das partículas, para o modelo proposto.

A superfície de resposta para as variáveis originais temperatura da reação (°C) e concentração do Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> pode ser observada na Figura 4.

A Figura 4 mostra as regiões de contorno da superfície de resposta, fixando-se X<sub>3</sub> em 18 h, pois foi a variável linear menos significativa. Foi possível observar que a região em que se estabelece o menor valor de diâmetro médio de partícula, situou-se próximo ao ponto central para as duas variáveis X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub>, fornecendo como resposta ótima um valor próximo a 99 nm.



**Figura 3.** Diagrama de Pareto dos termos do modelo preditivo



**Figura 4.** Superfície de resposta para o diâmetro médio das partículas de CeO<sub>2</sub> (nm) fixando-se a variável tempo

Na Figura 5 estão apresentadas as condições correspondentes a otimização das variáveis para produção de CeO<sub>2</sub>, a fim de diminuir o diâmetro médio das partículas de CeO<sub>2</sub> (nm).

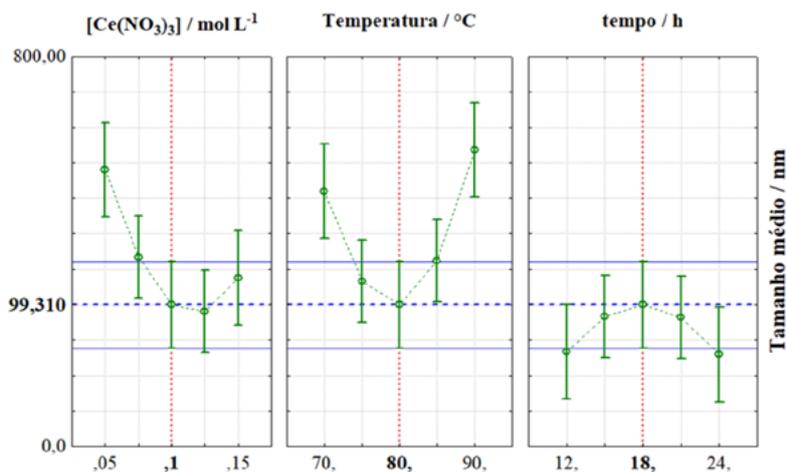
Na Figura 5 observa-se o nível ótimo, ou seja, a melhor resposta para cada uma das variáveis propostas para o processo de produção de CeO<sub>2</sub> pelo método de precipitação, sendo assim foi possível observar que a concentração para a otimização de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O foi de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, para um tempo de 18 h e uma temperatura de 80 °C, em que o valor ótimo minimizado pelo modelo foi de um diâmetro de partícula de CeO<sub>2</sub> de 99,30 nm. As condições otimizadas foram aplicadas para validar o modelo utilizado, sendo que foram

realizadas em duplicata, e o tamanho médio das repetições foi de 89,8 nm.

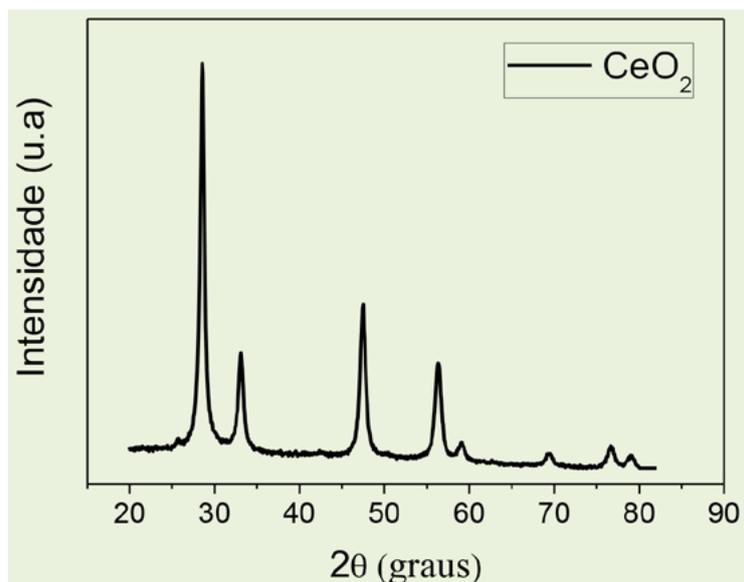
### 3.2. Difratoograma de raios X

Na Figura 6 é apresentado o difratograma de raios X (DRX) para o óxido de cério, obtido a partir das condições ótimas do planejamento experimental.

A partir do DRX, comprova-se que existe a formação de partículas com fase cristalina cúbica do tipo fluorita, para o CeO<sub>2</sub> obtido pelo método de precipitação com picos em 2θ: 28,54°; 33,08°; 47,85°; 56,34°; 59,09°; 69,41°; 76,70° e 79,07° correspondendo respectivamente aos planos (111),



**Figura 5.** Condições ótimas para as variáveis estudadas no processo



**Figura 6 .** DRX do  $\text{CeO}_2$  obtido nas condições otimizadas pelo modelo

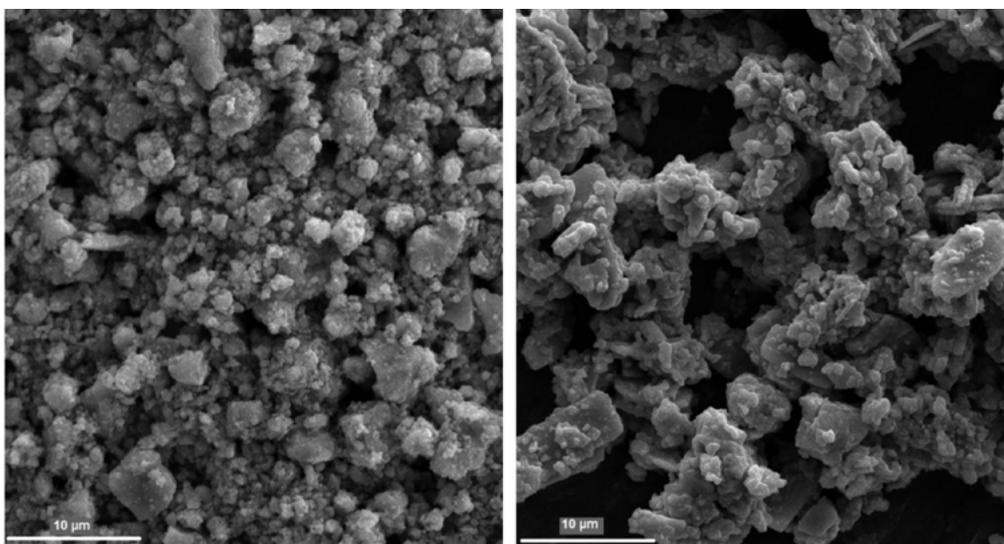
(200) e (220), (311), (222), (400), (331), e (420). A indexação dos picos com os índices de Müller foi feita comparando-se com a ficha cristalográfica PDF 01-075-0576 do *software* EVA<sup>®</sup>. Verificou-se que o  $\text{CeO}_2$  produzido possui picos bem definidos indicando que o óxido é cristalino. Os parâmetros de rede obtidos na amostra foram de  $a = b = c = 5,41$  e pertencem ao grupo de espaço na notação Fm-3m.

### 3.3. Microscopia eletrônica de varredura

As morfologias do óxido de cério produzidos a partir do Ensaio 1 e do Ensaio 15 pelo método

precipitação, foram estudadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 7).

Foram realizadas imagens de MEV para todas as partículas de  $\text{CeO}_2$  do delineamento experimental. Entretanto, todos os ensaios apresentaram partículas com forma indefinida, conforme as imagens dos Ensaio 1 e 15 (Figura 7). Desta forma, os parâmetros: concentração do precursor  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , temperatura e tempo de reação não influenciaram na estrutura nem na morfologia do óxido, mas somente no tamanho dos aglomerados produzidos. Como os ensaios realizados por DLS comprovaram que em alguns



**Figura 7.** Imagens de MEV para as amostras de  $\text{CeO}_2$  para o Ensaio 1 e para o Ensaio 15, no aumento de 5000 vezes

ensaios os aglomerados de  $\text{CeO}_2$  estão em escala nanométrica, os mesmos podem ser aplicados de células solares por corante.

### 3.4. Aplicação das partículas de $\text{CeO}_2$ na célula solar

As curvas de densidade de corrente versus potencial (J-V) para as células solares de  $\text{CeO}_2$  com diferentes diâmetros de partículas estão apresentadas na Figura 8.

A partir da curva de (J-V) foi possível extrair os parâmetros fotovoltaicos como densidade de corrente,  $J_{sc}$  e voltagem máxima de potência,  $V_{M\acute{a}x}$  da célula. Com esses fatores obtidos foi possível calcular o fator de preenchimento, FF, e o rendimento global da célula,  $\eta$ .

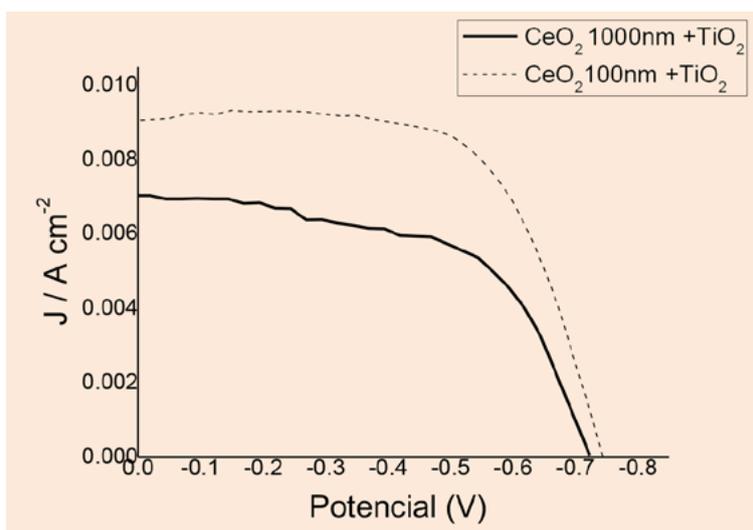
Quando o potencial aplicado aos terminais da célula foi nulo, a corrente produzida atingiu seu máximo, sendo que os filmes de  $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$  100nm apresentaram maiores valores de  $J_{sc}$ , 9,33  $\text{mA cm}^{-2}$ , aproximadamente 24 % maior, em relação ao filme  $\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2$  1000nm 7,04  $\text{mA cm}^{-2}$ . Segundo Yang e colaboradores,<sup>26</sup> a  $J_{sc}$  está diretamente

relacionada à adsorção do corante no óxido semiconductor. Assim, quanto menor for o diâmetro e melhor for a distribuição da partícula no filme, maiores serão os valores de densidade de corrente obtidos.

O potencial máximo obtido está associado aos processos de recombinação que ocorrem nas interfaces FTO/eletrólito das células solares.<sup>27</sup> Quanto maior o processo de recombinação menor o valor do potencial. Desta forma, o filme contendo  $\text{CeO}_2$  100nm apresentou maior valor de  $V_{M\acute{a}x}$ , o que indica que os processos de recombinação foram minimizados, sendo que o sistema contendo  $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$  100nm apresentou maior valor de eficiência, cerca de 33 % maior, indicando que o menor de tamanho de partícula apresenta maior eficiência energética da célula.

A Figura 9 apresenta o diagrama proposto referente aos processos envolvidos na CSSC composta por óxido de titânio e de cério.

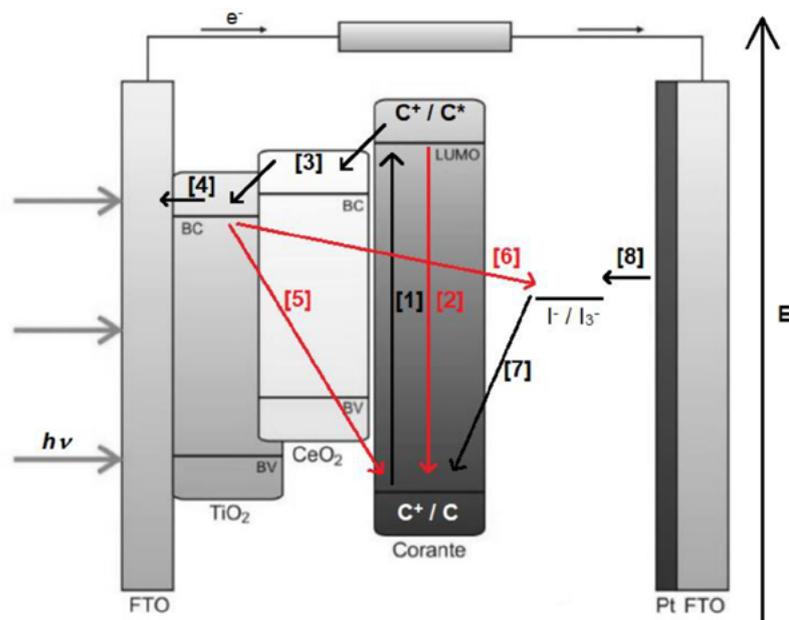
A fotoexcitação do N719 adsorvido no filme de  $\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$  leva à injeção de elétrons do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) no estado fundamental do corante para o orbital molecular



**Figura 8.** Curva de potencial versus densidade de corrente para a CSSC  $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$  de (---) 100 nm e (—) 1000 nm. Incidência luminosa de  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$

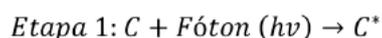
**Tabela 4.** Parâmetros fotovoltaicos de células solares de  $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ , com diferentes diâmetros de partícula, obtidos pelo método de precipitação, sensibilizadas por corante N719.

Amostra	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{m\acute{a}x} / \text{V}$	FF	$\eta$ (%)
$\text{CeO}_2$ 1000nm + $\text{TiO}_2$	7,04	-0,723	0,574	2,92
$\text{CeO}_2$ 100nm + $\text{TiO}_2$	9,33	-0,743	0,635	4,40

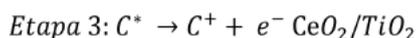
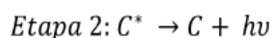


**Figura 9.** Diagrama de nível de energia e processos de transferência de elétrons que ocorrem na CSSC.  
**Fonte:** O autor

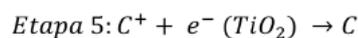
desocupado mais baixo (LUMO), que se encontra energeticamente acima da banda de condução borda (CB) do CeO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> (etapa 1):



Após excitação, a molécula de corante, adsorvida no filme, pode decair para seu estado fundamental (etapa 2), ou pode injetar o elétron na banda de condução do CeO<sub>2</sub> ficando oxidada. Os elétrons na BC de CeO<sub>2</sub> são transferidos para a banda de condução do TiO<sub>2</sub> através da interface, pois a energia da BC do TiO<sub>2</sub> (-0,2 eV) é mais positiva que a do CeO<sub>2</sub> (-0,31 eV) (etapa 3).

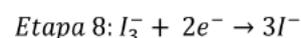
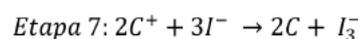


Considerando que haja injeção eletrônica, mais três processos ocorrem: os elétrons injetados percolam entre as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, por difusão até camada de óxido semiconductor transparente (FTO), onde serão coletados pelo circuito externo (etapa 4). O elétron injetado pode recombinar-se com a espécie oxidada do corante (etapa 5) ou com a espécie oxidada do eletrólito sem percorrer o circuito externo (etapa 6).<sup>28</sup>



Os processos de recombinação nas células sensibilizadas por corantes são os maiores limitadores da eficiência de conversão de energia. Como a reação de regeneração do corante é rápida, a recombinação de carga entre as moléculas de corante oxidado e os elétrons no fotoanodo é menos pronunciada e a recombinação entre os elétrons no filme de TiO<sub>2</sub> e os íons I<sub>3</sub><sup>-</sup> é considerada dominante.<sup>25</sup>

As moléculas de iodeto (I<sup>-</sup>) contido no eletrólito rege o corante, que doou o elétron excitado para a banda de condução de TiO<sub>2</sub> e ficou em seu estado oxidado (etapa 7). No contra eletrodo, os íons triiodeto são reduzidos pelo elétron que percorreu o circuito externo (etapa 8), completando o circuito.



Nas CSSC a conversão de luz em eletricidade é um processo complexo. As etapas 1, 3, 4, 7 e 8 são fundamentais para que haja uma conversão energética eficiente, porém, as reações 5 e 6 estão relacionadas à recombinação do portador de carga e diminuem a transformação de luz solar em energia elétrica.

## 4. Conclusões

O delineamento experimental utilizado neste trabalho mostrou que a melhor resposta para o aperfeiçoamento das variáveis do processo de síntese das nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  foram de:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  é  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , tempo de 18 h e temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e o diâmetro das partículas de  $\text{CeO}_2$  obtido pela otimização foi de 99,30 nm.

A análise de difração de raios-X apontou que as partículas estão na fase cristalina cúbica do tipo fluorita característica do  $\text{CeO}_2$ . As imagens de MEV apresentam somente um tipo de morfologia indefinida.

Os resultados eletroquímicos mostraram que quanto menor o diâmetro das partículas de  $\text{CeO}_2$  maior é a eficiência da conversão da energia solar em energia elétrica na aplicação em células solares sensibilizadas por corante.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (Capes) - Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem ao CNPq e a Fundação Araucária.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Dias, B. V.; Tractz, G. T.; Viomar, A.; Rodrigues, P. R. Photoelectrochemical Behavior of the Cell FTO /  $\text{TiO}_2$  /  $\text{CeO}_2$  / N719 Obtained from the Pechini and Precipitation of Cerium Oxide Methods. *Journal of Electronic Materials* **2018**, *47*, 5556. [[CrossRef](#)]
- <sup>2</sup> Zhang, J.; Peng, W. Q.; Chen, Z. H.; Chen, H.; Han, L. Y. Effect of Cerium Doping in the  $\text{TiO}_2$  Photoanode on the Electron Transport of Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 19182. [[CrossRef](#)]
- <sup>3</sup> Chou, C.S.; Chou, F.C.; Kang, J.Y. Preparation of ZnO-coated  $\text{TiO}_2$  electrodes using dip coating and their applications in dye-sensitized solar cells. *Powder Technology* **2012**, *215*, 38. [[CrossRef](#)]
- <sup>4</sup> Sutthana, S.; Wongratanaphisan, D.; Gardchareon, A.; Phadungthitidhada, S.; Ruankham, P.; Choopun, S. Enhancement of ZnO Dye-Sensitized Solar Cell Performance by Modifying Photoelectrode Using Two-Steps Coating-Etching Process. *Energy Procedia* **2015**, *1021*, 79. [[CrossRef](#)]
- <sup>5</sup> Chu, L.; Liu, W.; Yu, A.; Qin, Z.; Hu, R.; Shu, H.; Luo, Q. P.; Min, Y.; Yang, J.; Li, X. Effect of  $\text{TiO}_2$  modification on urchin-like orthorhombic  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nanospheres as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy* **2017**, *153*, 584. [[CrossRef](#)]
- <sup>6</sup> Su, H.; Huang, Y. T.; Chang, Y. H.; Zhai, P.; Hau, N. Y.; Cheung, P. C. H.; Yeh, W. T.; Wei, T. C.; Feng, S. P. The Synthesis of Nb-doped  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles for Improved-Performance Dye Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta* **2015**, *182*, 230. [[CrossRef](#)]
- <sup>7</sup> Lu, W.H.; Chou, C.S.; Chen, C.Y.; Wu, P. Preparation of Zr-doped mesoporous  $\text{TiO}_2$  particles and their applications in the novel working electrode of a dye-sensitized solar cell. *Advances Power Technology* **2017**, *28*, 2186. [[CrossRef](#)]
- <sup>8</sup> Akila, Y.; Muthukumarasamy, N.; Agilan, S.; Senthilarasu, S.; Velauthapillai, D. Zirconium oxide post treated tin doped  $\text{TiO}_2$  for dye sensitized solar cells. *Materials Science and Semiconductor Process* **2017**, *57*, 24. [[CrossRef](#)]
- <sup>9</sup> Xia, C.; Liu, M. Low-temperature SOFCs based on  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  fabricated by dry pressing. *Solid State Ionics* **2001**, *144*, 249. [[CrossRef](#)]
- <sup>10</sup> Lim, D. H.; Lee, W. D.; Choi, D. H.; Kwon, H. H.; Lee, H. I. The effect of cerium oxide nanoparticles on a Pt/C electrocatalyst synthesized by a continuous two-step process for low-temperature fuel cell. *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 592. [[CrossRef](#)]
- <sup>11</sup> Chen, W.; Hong, J.; Li, H.; Li, Y. Fabrication and ultraviolet-shielding properties of silica-coated titania-doped ceria nanoparticles. *Journal of Rare Earths* **2011**, *29*, 810. [[CrossRef](#)]
- <sup>12</sup> Chen, C. Y.; Chang, K. H. Temperature independent resistive oxygen sensor prepared using zirconia-doped ceria powders. *Sensors Actuators B: Chemical* **2012**, *162*, 68. [[CrossRef](#)]
- <sup>13</sup> Izu, N.; Shin, W.; Matsubara, I.; Murayama, N. The effects of the particle size and crystallite size on the response time for resistive oxygen gas sensor using cerium oxide thick film. *Sensors Actuators B: Chemical* **2003**, *94*, 222. [[CrossRef](#)]
- <sup>14</sup> Upadhyay, R.; Tripathi, M.; Chawla, P.; Pandey, A. Performance of  $\text{CeO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -admixed photoelectrode for natural dye-sensitized solar cell. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2014**, *18*, 1889. [[CrossRef](#)]
- <sup>15</sup> Vieira, E. G.; Sousa, P. A. A.; Matos, J. M. E.; Santos, M. R. M. C. Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. *Cerâmica* **2013**, *59*, 417. [[CrossRef](#)]

- <sup>16</sup> Chen, H. I.; Chang, H.Y. Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. *Ceramics International* **2005**, *31*, 795. [[CrossRef](#)]
- <sup>17</sup> Pati, R. K.; Lee, I. C.; Gaskell, K. J.; Ehrman, S. H. Precipitation of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> using triethanolamine. *Langmuir* **2009**, *25*, 67. [[CrossRef](#)].
- <sup>18</sup> Dos Santos, M. L.; Lima, R. C.; Riccardi, C. S.; Tranquilin, R. L.; Bueno, P. R.; Varela, J. A.; Longo, E. Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method. *Materials Letters* **2008**, *62*, 4509. [[CrossRef](#)].
- <sup>19</sup> Oliveira, M. J. C. De; Quirino, M. R.; Neiva, L. S.; Gama, L.; Oliveira, J. B. Síntese de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) com alta área superficial por meio do método hidrotérmico assistido por microondas. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2011**, *6*, 170. [[CrossRef](#)]
- <sup>20</sup> Peverari, C.; Pires, A. M.; Gonçalves, R. R.; Serra, O. A. Synthesis, structural and morphological characterization of CeO<sub>2</sub>-ZnO nanosized powder systems from Pechini's method. *Eclética Química* **2005**, *30*, 59. [[CrossRef](#)]
- <sup>21</sup> Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. Synthesis and luminescence properties of YAG:Ce nanopowder prepared by the Pechini method. *Advanced Powder and Technology* **2012**, *23*, 324. [[CrossRef](#)]
- <sup>22</sup> Godoi, R. H. M.; Junior, J. M.; Marques, R. F. C.; Varanda, L. C.; Lima, R. C. Partículas nanométricas de ferritas de ítrio. *Química Nova* **1999**, *22*, 783. [[CrossRef](#)]
- <sup>23</sup> Maia, G. A. R.; Larsson, L. F. G.; Viomar, A.; Maia, E. C. R.; Santana, H. de; Rodrigues, P. R. P. Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares. *Cerâmica* **2016**, *62*, 91. [[CrossRef](#)]
- <sup>24</sup> Viomar, A.; Maia, G. A. R.; Scremin, F. R.; Khalil, N. M.; Cunha, M. T.; Antunes, A. C.; Rodrigues, P. R. P. Influência do método de obtenção de partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> empregadas em células solares sensibilizadas por corante compostas de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Revista Virtual de Química* **2016**, *8*, 3. [[CrossRef](#)]
- <sup>25</sup> Hangfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye Sensitized solar cells, *Chemical Review* **2010**, *110*, 11. [[CrossRef](#)]
- <sup>26</sup> Yang, J. H.; Bark, C. W.; Kim, K. H.; Choi, H. W. Characteristics of the dye-sensitized solar cells using TiO<sub>2</sub> nanotubes treated with TiCl<sub>4</sub>. *Materials* **2014**, *7*, 3522. [[CrossRef](#)]
- <sup>27</sup> Tractz, G. T.; Maia, G. A. R.; Dias, B. V.; Everson, P.; Cunha, M. T.; Rodrigues, P. R. P. Estudo de Células Solares Híbridas de TiO<sub>2</sub> com Corantes Naturais. *Revista Virtual de Química* **2018**, *10*, 4. [[CrossRef](#)]
- <sup>28</sup> Dias, B. V.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual do Centro Oeste, Brasil, 2020.